

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AS

(11)Publication number : 11-224693

(43)Date of publication of application : 17.08.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/58

H01M 10/04

(21)Application number : 10-338713

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1998

(72)Inventor : KOMORI MASAHIRO  
NAGATA HIROMI

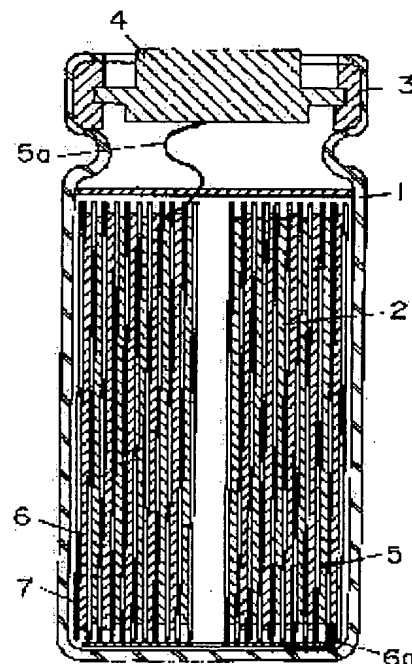
(30)Priority

Priority number : 09332633 Priority date : 03.12.1997 Priority country : JP

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery having a high capacity and an excellent charging and discharging cycle characteristic.

SOLUTION: A group of electrode plates 2 is formed by spirally winding a negative electrode belt 6 using a carbon material enabling occlusion and discharge of lithium as an active material and a positive electrode belt 5 using lithium containing oxide as an active material, through a separator 7. A ratio of a cross sectional areas S1 of the group of electrode plates 2 to a cross sectional area S2 of a battery case 1 containing the group of electrode plates 2 is set to be  $0.5 < S1/S2 < 0.95$ . Consequently the battery has a good liquid holding performance between the electrode plates, high capacity and an excellent charging and discharging cycle characteristic.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-224693

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z
4/58		4/58	
10/04		10/04	W

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-338713

(22) 出願日 平成10年(1998)11月30日

(31) 優先権主張番号 特願平9-332633

(32) 優先日 平 9 (1997) 12月 3 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 小森 正景

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 永田 博美

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

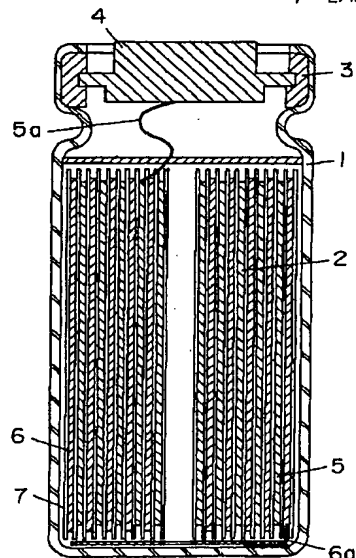
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で充放電サイクル特性に優れたものとする。

【解決手段】 リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料を活物質とする帯状の負極板6と、リチウム含有酸化物を活物質とする帯状の正極板5とを、セパレータ7を介して渦巻き状に巻回した極板群2の横断面積S1と、この極板群2を収納する電池ケース1の横断面積S2との割合が、 $0.5 < S1/S2 < 0.95$  になるように規制することにより、極板間の保液性が良好となり、高容量で充放電サイクル特性に優れたものとなる。

1…電池ケース  
2…極板群  
5…正極板  
6…負極板  
7…セパレータ



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムの吸蔵・放出する材料を主材料とする帯状の負極板と、リチウム含有酸化物を主材料とする帯状の正極板とを、セパレータを介して渦巻状に巻回した極板群、およびこの極板群を収容する電池ケースを備え、前記極板群の横断面積 $S_1$ と、前記電池ケースの横断面積 $S_2$ との割合を、 $0.5 < S_1/S_2 < 0.95$ とした非水電解液二次電池。

【請求項2】 極板群の外径 $d$ と極板群の横断面積 $S_1$ との関係が $S_1 < \pi \times (d/2)^2 \times 0.98$ である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 リチウム含有酸化物が、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物またはその複合酸化物を1種以上の元素で置換したものである請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 リチウムの吸蔵・放出する材料が炭素材料である請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 容量が15Ah以上である請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池に関するものであり、特に電気自動車等の電源として使用する大容量の円筒型非水電解液二次電池の電極構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、各種ポータブル機器の小型化が進み、小型高容量化が見込める非水電解液二次電池が活発に研究されている。

【0003】その非水電解液二次電池の中で円筒型の非水電解液二次電池は、帯状の正極板と負極板とを、セパレータを介して渦巻状に巻回した極板群を円筒型状の電池ケースに収納した構成となっている。これは水溶液系二次電池で用いる電解液に比べ、非水電解液二次電池で用いる有機溶媒の電解液の場合は、その電気伝導度が低いので、高率での充放電特性を確保するために電極面積を大きくする必要があるからである。

【0004】このような薄形で長尺の帯状の極板を渦巻状に巻回して極板群を形成した場合、その巻き具合により電池の特性に影響を及ぼすことが解ってきた。すなわち、従来の非水電解液二次電池における極板群にあっては、セパレータ等に大きなスペースが必要となるので、電池反応に関与する活物質や電解液は十分な量だけ電池ケース内に充填することができなくなり、満足のいく高容量電池を得ることができなかった。そこで、このことを解決するために、極板群の内径と外径との割合を規制することにより、電池反応に必要な量の活物質や電解液を注入するという技術が開示されている（例えば、実用新案第2503541号明細書参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の非水電解液二次電池にあっては、極板群の内径と外径との割合を規制範囲にするために、極板に強いテンションをかけて巻回した場合、必ずしも保液性がよくなり、充放電サイクル特性に劣るという問題点があった。特に15Ah以上の高容量で大型の非水電解液二次電池では、極板の幅が大きいので、極板距離が小さすぎると、前記の保液性の問題点がより深刻なものとなり、極板間に液枯れ状態が発生して充放電サイクル特性が好ましくないという問題点が顕著になっていた。

【0006】本発明は、上記問題を解決するもので、充放電サイクル特性に優れ、高容量でかつ信頼性に優れた非水電解液二次電池を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために、本発明においては、極板群の緊迫度合が、非水電解液二次電池、特に高容量の非水電解液二次電池の極板間の保液性、電池の充放電サイクル特性に大きく影響することを見出したものである。

【0008】すなわち、本発明は、リチウムの吸蔵・放出する材料を主材料とする帯状の負極板と、リチウム含有酸化物を主材料とする帯状の正極板とを、セパレータを介して渦巻状に巻回した極板群、およびこの極板群を収容する電池ケースを備えた非水電解液二次電池において、前記極板群の横断面積 $S_1$ と、前記電池ケースの横断面積 $S_2$ との割合が $0.5 < S_1/S_2 < 0.95$ になるようにすることとしている。

【0009】このように、負極板と正極板とセパレータからなる極板群の横断面積と電池ケースの横断面積との割合をこのような所定の値に規制することにより、極板群の緊迫度合が良好になり、極板間の液濡れの状態を良くし、保液性の向上、さらには、充放電サイクル特性の向上を図ることができる。

【0010】さらに、本発明は、極板群の外径 $d$ と極板群の横断面積 $S_1$ との関係が $S_1 < \pi \times (d/2)^2 \times 0.98$ となるようにすることとしている。

【0011】このように、前記の $S_1/S_2$ の比に加え、極板群の外径 $d$ の値と極板群の横断面積 $S_1$ とを適切な値に規制することにより、さらに保液性の向上を図ることができる。

【0012】また、正極板の主材料であるリチウム含有酸化物としてスピネル型リチウムマンガン複合酸化物、もしくは、その複合酸化物を1種以上の元素で置換したものをを用いるものである。

【0013】そして、このような複合酸化物を活物質として用いることにより、コスト面で優れかつリチウムの供給が良好となって充放電サイクル特性に優れた高容量の非水電解液二次電池を得ることができる。また、負極板の主材料であるリチウムを吸蔵、放出する材料として炭素材料を用いるものである。

【0014】そして、炭素材料を用いることにより、正極板より供給されるリチウムを効果的に吸蔵し、また、正極板へ放出することができるので、充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

【0015】さらに、容量が15Ah以上の非水電解液二次電池について実施することにより、電気自動車等のような高容量を必要とする機器の電源として用いることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施の形態について説明する。尚、これらは1例であって、これらに限定する必要はない。

【0017】本発明における非水電解液二次電池は、帯状の負極板および正極板とを、セパレータを介して渦巻状に巻回した極板群を円筒型の電池ケースに収容して作成され、極板群の横断面積 $S_1$ と、電池ケースの横断面積 $S_2$ との割合が $0.5 < S_1/S_2 < 0.95$ となるものである。これは、 $S_1/S_2$ が0.5未満であると、電池内に充填される活物質量は少なくなるので、高容量の電池を作ることができなく、一方、 $S_1/S_2$ が0.95を越える場合、正極板5と負極板6との極板間の距離が小さくなって、保液性が悪く、液濡れの状態が適切でなくなるためである。したがって、保液性を向上して液濡れの状態を良くし、充放電サイクル特性の向上を図るためには、極板群の横断面積 $S_1$ と電池ケースの横断面積 $S_2$ との割合が $0.5 < S_1/S_2 < 0.95$ であることが望ましい。

【0018】尚、極板群の横断面積 $S_1$ は、正極板の横断面積、すなわち正極基板の厚さおよび正極合剤の厚さの合計と全長との積と、負極板の横断面積、すなわち負極基板10の厚さおよび負極合剤11の厚さの合計と全長との積と、セパレータ7の横断面積、すなわち厚さと積との合計である。

【0019】また、本発明における非水電解液二次電池は、前記 $S_1/S_2$ の比に加え、極板群の外径 $d$ と極板群の横断面積 $S_1$ との関係が $S_1 < \pi \times (d/2)^2 \times 0.98$ となるようにすることとしている。これは、 $S_1/S_2$ が適切な値をとっていても、極板群の外径 $d$ が小さすぎると、極板群内部における空間がほとんどなくなり、保液性が悪化し、結果として液濡れの状態が適切でなくなるためである。

【0020】本発明に用いられる正極板及び負極板は、リチウムを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活物質や負極材料に導電剤、結着剤等を含む合剤層を集電体の表面に塗着して作成されたものである。

【0021】本発明に用いられる正極活物質には、リチウム含有酸化物を用いることができる。例えば、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCO_yM_{1-y}O_2$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$  ( $M=Ti, V, Mn, Fe$ )、 $Li_xMn_zO_4$ 、 $Li$

$xMn_{1-x}M_yO_4$  ( $M=Na, Mg, Sc, Y, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Pb, Sb$ )、(ここで $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $f=0.9\sim 0.98$ 、 $z=2.0\sim 2.3$ )があげられる。ここで、上記の $x$ 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化合物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物、活性炭等の他の正極活物質を用いることも可能である。また、複数の異なった正極活物質を併用することも可能である。

【0022】本発明に用いられる最も好ましい正極活物質は前記 $Li_xMn_zO_4$ 、 $Li_xMn_{1-x}M_yO_4$ 等のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物またはその複合酸化物を1種以上の元素で置換したものである。

【0023】本発明における正極合剤中の導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、ニッケル粉末が特に好ましい。

【0024】本発明における結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体を用いることができる。特に、この中で最も好ましいのはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PT

FE)である。

【0025】正極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などを使用することができる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。尚、これらの材料の表面を酸化したものでもよい。形状としては、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。

【0026】本発明で用いられる負極材料としては、リチウム、リチウム合金、炭素材料、無機酸化物、硫化物、窒化物、珪化物、有機高分子化合物等のリチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物を用いることができる。これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。

【0027】また、本発明において最も好ましい負極材料としては、炭素素材である。炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、石油、石炭ピッチもしくはコークスから得られる易黒鉛化性炭素を650~1000℃の温度範囲で焼成した炭素、石油、石炭ピッチもしくはコークスの不融化处理したものや、樹脂等を600~1300℃の温度範囲で焼成した難黒鉛化性炭素等があり、これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。なかでも天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料が好ましい。また、結晶構造上からは、炭素六角平面の間隔(d(002))が3.35~3.40Åでc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が100Å以上の黒鉛が好ましい。尚、炭素材料には、炭素以外にも、O、B、P、N、S、SiC、B、Cなどの異種化合物を含んでもよい。

【0028】本発明で使用される負極合剤中の導電剤は、正極合剤中の導電剤同様、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。また、炭素材料を主材料として用いる場合はそれ自体導電性を有するので導電剤を含有しなくてもよい。

【0029】負極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよいが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-

ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体を用いることができる。より好ましくは、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデンである。なかでも最も好ましいのは、スチレンブタジエンゴムである。

【0030】負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化したものを用いてもよい。形状としては、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。

【0031】さらに電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いてもよい。

【0032】本発明における非水電解質は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジブチルカーボネート(DPC)などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、γ-ブチロラクトン等のγ-ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリウム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルホン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネート及び脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が好ましい。

【0033】これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム等を挙げることができ、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせ使用することができるが、特に $\text{LiPF}_6$ を含ませることがより好ましい。

【0034】本発明における特に好ましい非水電解質は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、支持塩として $\text{LiPF}_6$ を含む電解液である。これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

【0035】セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、 $80^\circ\text{C}$ 以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した活物質、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。

【0036】電池ケースとしては、材質がアルミニウム、スチールまたはアルミニウムを含む合金等であり、形状が円筒型のものが使用できる。

【0037】また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器等に用いることもできるが、最も好ましい用途は大容量電池が求められている家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等である。

【0038】

【実施例】以下、本発明の実施例について図1ないし図4を参照して説明する。

【0039】まず、図1および図2を参照して本発明の実施例による円筒型非水電解液二次電池の構成について説明する。なお、図1は本発明の実施例による円筒型非水電解液二次電池の縦断面図、図2は同非水電解液二次電池における極板群の要部横断面図を示している。

【0040】図1および図2に示すように、電池ケース1内に、電池素子を構成する極板群2を収納し、この極板群2に電解液を注入した後、絶縁バッキング3を介して封口板4の周縁部に前記電池ケース1の開口端部をかしめて封口することにより、円筒型非水電解液二次電池を形成している。

【0041】電池ケース1内に収納される極板群2は、帯状の正極板5と、帯状のセパレータ7と、帯状の負極板6と、帯状のセパレータ7とをこの順に積層し、渦巻状に巻回して形成したものである。なお、この極板群2の最外周に位置する負極板6の一部から、この負極板6の集電を行うためのニッケル製の負極リード6aが導出され、前記電池ケース1の底部に溶接されて電氣的導通が図られている。また、前記極板群2の一部からも同様に正極板5の集電を行うためのアルミニウム製の正極リード5aが導出され、封口板4の内面の一部に溶接されて電氣的導通が図られている。

【0042】この実施例では、電池ケース1が負極板6と等電位になるように構成しているが、反対に電池ケース1を正極板5と、封口板4を負極板6とそれぞれ等電位にして端子を取る構成にしてもよい。

【0043】次に、図3および図4を参照して、前記の正極板5および負極板6について説明する。なお、図3は正極板の断面図、図4は負極板の断面図を示している。

【0044】前記正極板5は、帯状のアルミニウム箔よりなる正極基板8の両面に正極合剤9を塗布し、乾燥した後、圧縮成形して形成している。

【0045】前記負極板6も同様に、帯状の銅箔よりなる負極基板10の両面に負極合剤11を塗布し、乾燥した後、圧縮成形したものである。

【0046】そして、正極板5の横断面積、すなわち正極基板8の厚さおよび正極合剤9の厚さの合計と全長との積と、負極板6の横断面積、すなわち負極基板10の厚さおよび負極合剤11の厚さの合計と全長との積と、セパレータ7の横断面積、すなわち厚さと積との合計を $S1$ とし、電池ケース1の横断面積を $S2$ とした場合、極板群2は、 $S1$ と $S2$ との割合が $0.5 < S1/S2 < 0.95$ となるように巻回されて、電池ケース1内に収納されている。

【0047】（実施例1）以上説明した構成の非水電解液二次電池について、以下の条件で試験電池を作製し、その電池性能を試験した。

【0048】まず、活物質である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に、導電剤としてカーボンブラックを用い、結着剤としてポリ四フッ化エチレンの水性ディスパーションを用い、これらを重量比で $100:3:10$ の割合で混合して正極合剤9とした。そして、この正極合剤9を合剤層の厚さがそれぞれ片面で $0.045 \text{ mm}$ 、 $0.07 \text{ mm}$ 、 $0.085 \text{ mm}$ 、 $0.10 \text{ mm}$ となるように、厚さ $0.03 \text{ mm}$

m、幅205mmの帯状のアルミニウム箔からなる正極基板8の両面に塗着し、乾燥させ、厚さがそれぞれ0.12mm、0.17mm、0.20mm、0.23mmで長さが3800mmの4種類の正極板5を作製した(表1参照)。

【0049】次に、炭素材料を主材料とし、これとアクリル系結着剤とを重量比で100:5の割合で混合して負極合剤11とした。そして、この負極合剤11を用い、厚さ0.03mm、0.04mm、0.065mm、0.08mm、0.09mm、0.095mmとな

るように、厚さ0.02mm、幅210mmの帯状の銅箔からなる負極基板10の両面に塗着し、乾燥させ、厚さが0.08mm、0.10mm、0.15mm、0.18mm、0.20mm、0.21mmで長さが3900mmの6種類の負極板6を作製した(表1参照)。

【0050】このようにして作製された4種類の正極板5と6種類の負極板6とを組み合わせ用い、厚さ38μm、長さ4100mmのポリプロピレン製の微多孔性フィルムからなるセパレータ7を介して積層し、図2に\*

\*示すように渦巻状に巻回して極板群2を作製した。なお、極板群2は、厚みの異なる正極板5および負極板6を組み合わせることにより6種類とし、これを表1に示すような6種類の電池A~Fをそれぞれ作製した。

【0051】すなわち、このように作製した6種類の極板群2を電池ケース1内に収納し、正極板5に取り付けられた正極リード5aを封口板4に溶接し、負極板6に取り付けられた負極リード6aを電池ケース1の底面に溶接した(図1参照)。なお、電池ケース1には、直径50mm、長さ250mm、肉厚0.3mmのニッケルメッキスチール缶を用いた。次に、この電池ケース1内に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートをモル比で1:1で混合した溶媒に溶質として六フッ化リン酸リチウムを1モル/lの濃度で溶解したものを電解液として注入し、外径50mm、長さ250mmの円筒型リチウムイオン二次電池を作製して電池A~Fとした。

【0052】

【表1】

		電池A	電池B	電池C	電池D	電池E	電池F
電池ケース	内径(mm)	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4
	S2:横断面積(mm <sup>2</sup> )	1915.7	1915.7	1915.7	1915.7	1915.7	1915.7
極板群	外径(mm)	47.5	47.5	47.5	47.5	48.6	48.6
	S1:横断面積(mm <sup>2</sup> )	923.8	1001.8	1386.8	1617.8	1809.8	1848.8
正極板	全長(mm)	3800	3800	3800	3800	3800	3800
	幅(mm)	205	205	205	205	205	205
	厚み(mm)	0.12	0.12	0.17	0.20	0.23	0.23
負極板	全長(mm)	3900	3900	3900	3900	3900	3900
	幅(mm)	210	210	210	210	210	210
	厚み(mm)	0.08	0.10	0.15	0.18	0.20	0.21
セパレータ	全長(mm)	4100	4100	4100	4100	4100	4100
	幅(mm)	210	210	210	210	210	210
	厚み(mm)	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038
S1/S2		0.482	0.523	0.724	0.845	0.945	0.965

【0053】次に、これら電池A~Fについて定電流放電による充放電サイクル試験を行った。なお、試験条件は、充放電電流200mA、最終終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0V、環境温度20℃とした。そして充放電サイクル試験による1サイクル目と50サイクル目※

※の放電容量(Ah)、および放電容量維持率(比1サイクル目)は、表2に示す通りである。

【0054】

【表2】

電池	放電容量(Ah)		容量維持率(%)
	1サイクル	50サイクル	
A	22.5	13.5	0.60
B	22.8	20.5	0.90
C	23.9	22.1	0.92
D	24.8	23.9	0.96
E	25.2	24.8	0.98
F	25.1	14.5	0.58

【0055】この試験結果から解るように、負極板6と正極板5とセパレータ7との断面積の合計である極板群2の横断面積S1と電池ケースの横断面積S2との比

が、0.5未満の電池Aでは、極板間の距離が大きくなり、リチウムイオンの移動がスムーズに行われなくなるので、放電容量維持率、つまりサイクル特性が悪い。一



方、S1/S2の比が0.95を越える電池Fでは、物質の充填量が多いものの電解液の保持されるスペースが乏しく、サイクル特性は極めて悪い。試験後、電池を分解して調べると液漏れをしていない箇所があった。

【0056】これに対して、S1/S2の比が0.5～0.95の範囲に入る電池B、C、D、Eではいずれも1サイクル目と50サイクル目との放電容量の変化が少なく、充放電サイクル特性も良くなっている。

\*

\*【0057】(実施例2)極板群の外径を変えた以外は、電池B～Eと同じ厚みの正極板および負極板を用いて実施例1と同様の方法で電池B1～B3、C1～C3、D1～D3、E1～E3を作製し、試験を行った。その結果を表3に示す。

【0058】

【表3】

電池ケース	電池B1	電池B2	電池B3	電池C1	電池C2	電池C3	電池D1	電池D2	電池D3	電池E1	電池E2	電池E3
D:内径(mm)	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4
S2:横断面積(mm <sup>2</sup> )	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68
d:外径(mm)	38.0	40.0	44.0	39.5	42.5	45.6	44.8	46.0	47.4	48.5	48.7	48.9
S1:横断面積(mm <sup>2</sup> )	1001.8	1001.8	1001.8	1385.8	1385.8	1385.8	1617.8	1617.8	1617.8	1809.8	1809.8	1809.8
全長(mm)	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800
厚み(mm)	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205
正極板	0.12	0.12	0.12	0.17	0.17	0.17	0.20	0.20	0.20	0.23	0.23	0.23
負極板	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900
セパレータ	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
全長(mm)	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100
厚み(mm)	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
S1/S2	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038
d/D	0.523	0.523	0.523	0.724	0.724	0.724	0.845	0.845	0.845	0.885	0.885	0.885
$\pi \times (d/2)^2 \times 0.98$	0.729	0.810	0.891	0.800	0.860	0.923	0.907	0.931	0.960	0.982	0.986	0.990
容量維持率(%)	997.0	1230.9	1489.4	1200.3	1389.5	1599.7	1544.0	1627.8	1728.4	1809.6	1824.5	1839.6
	0.78	0.92	0.94	0.88	0.91	0.94	0.65	0.91	0.95	0.85	0.96	0.96

【0059】この試験結果から解るように、負極板6と正極板5とセパレータ7との断面積の合計である極板群2の横断面積 $S1$ と極板群の外径 $d$ が、 $S1 > \pi \times (d/2)^2 \times 0.98$ である電池B1、C1、D1、E1では、極板群内部の電解液の保持されるスペースが乏しく、サイクル特性は極めて悪い。試験後、電池を分解して調べると、実施例1のAと同様に液漏れをしていない箇所があった。

【0060】これに対して、 $S1 < \pi \times (d/2)^2 \times 0.98$ の範囲に入る電池ではいずれも放電容量維持率 10 が高く、充放電サイクル特性も良くなっている。

【0061】

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池は、以上説明したような形態で実施され、負極板および正極板ならびにセパレータにより形成される極板群の横断面積と、この極板群を収容する電池ケースの横断面積との割合を所定の値に規制することにより、極板群の緊迫度を良好にして極板間の距離を効果的に維持し、極板間の液漏\*

\*れの状態を良好とし、保液性の向上、充放電サイクル特性の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における非水電解液二次電池の縦断面図

【図2】本発明の実施例における非水電解液二次電池の電極及びセパレータの巻回体の横断面図

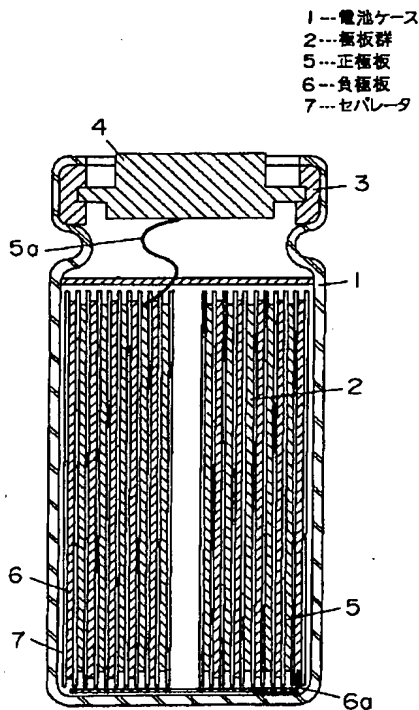
【図3】本発明の実施例における非水電解液二次電池の正極板の断面図

【図4】本発明の実施例における非水電解液二次電池の負極板の断面図

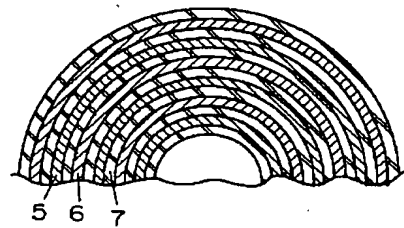
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 極板群
- 5 正極板
- 6 負極板
- 7 セパレータ

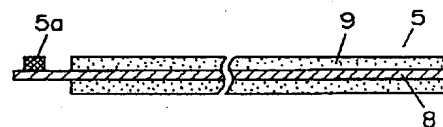
【図1】



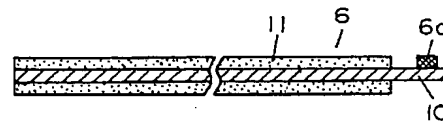
【図2】



【図3】



【図4】



JAPANESE

[JP,11-224693,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION  
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which was equipped with the group of electrode which wound spirally the band-like negative-electrode plate which makes the occlusion and the ingredient to emit of a lithium the charge of a principal member, and the band-like positive-electrode plate which makes a lithium content oxide the charge of a principal member through the separator, and the cell case where this group of electrode is held, and set the rate of the cross sectional area S1 of said group of electrode, and the cross sectional area S2 of said cell case to  $0.5 < S1/S2 < 0.95$ .

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 whose relation between the outer diameter d of a group of electrode and the cross sectional area S1 of a group of electrode is  $S1 < \pi(d/2)^2 \times 0.98$ .

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 or 2 by which lithium content oxide permutes a spinel mold lithium manganese multiple oxide or its multiple oxide by one or more sorts of elements.

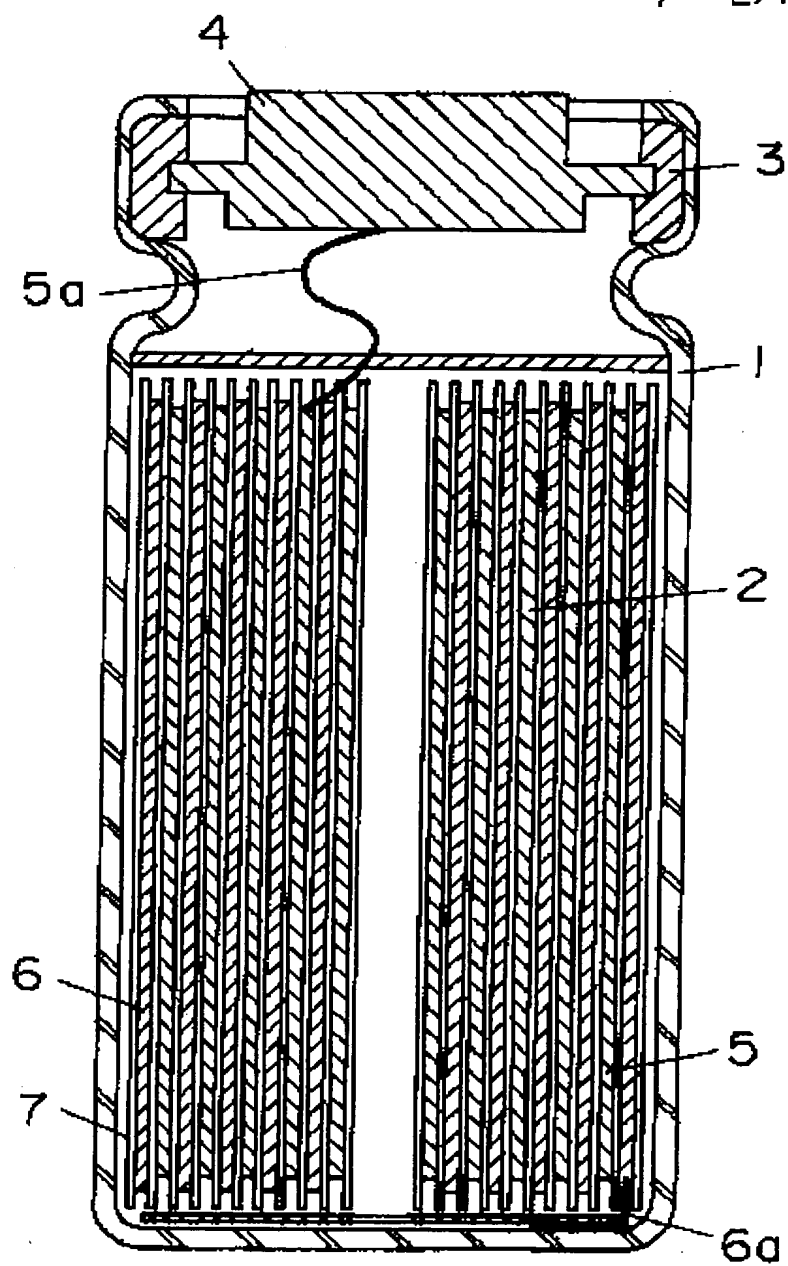
[Claim 4] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 or 2 whose occlusion and ingredient to emit of a lithium are a carbon material.

[Claim 5] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 or 2 whose capacity is 15 or more Ahs.

---

[Translation done.]

- 1 --- 電池ケース  
2 --- 極板群  
5 --- 正極板  
6 --- 負極板  
7 --- セパレータ



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing of longitudinal section of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in the example of this invention

[Drawing 2] The cross-sectional view of the electrode of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in the example of this invention, and the winding object of a separator

[Drawing 3] The sectional view of the positive-electrode plate of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in the example of this invention

[Drawing 4] The sectional view of the negative-electrode plate of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in the example of this invention

[Description of Notations]

1 Cell Case

2 Group of Electrode

5 Positive-Electrode Plate

6 Negative-Electrode Plate

7 Separator

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrode structure of the mass cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery especially used as a power source of an electric vehicle etc. about a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the miniaturization of various portable devices progresses and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which can count upon small high capacity-ization is studied actively.

[0003] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery cylindrical in the inside of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery has composition which contained the group of electrode which wound spirally a band-like positive-electrode plate and a band-like negative-electrode plate through the separator in the cylindrical cell case. In the case of the electrolytic solution of the organic solvent used with a nonaqueous electrolyte rechargeable battery compared with the electrolytic solution which uses this with a water-solution system rechargeable battery, it is because the electrical conductivity is low, so it is necessary to enlarge an electrode surface product in order to secure the charge-and-discharge property in high rate.

[0004] When a long band-like plate is spirally wound in such a thin form and a group of electrode is formed, it has turned out that the property of a cell is affected according to the volume condition. That is, if it was in the group of electrode in the conventional nonaqueous electrolyte rechargeable battery, since the big tooth space was needed for the separator etc., it becomes impossible to have filled up only with sufficient amount the active material and the electrolytic solution which participate in a cell reaction in the cell case, and they were not able to obtain a satisfying high capacity cell. Then, in order to solve this, the technique of pouring in the active material and the electrolytic solution of sufficient amount required for a cell reaction is indicated by regulating the rate of the bore of a group of electrode, and an outer diameter (for example, refer to the utility model No. 2503541 specification).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When it wound having applied the tension strong against a plate in order to make the rate of the bore of a group of electrode, and an outer diameter into the regulation range if it was in the conventional nonaqueous electrolyte rechargeable battery, solution retention did not necessarily become good but there was a trouble of being inferior to a charge-and-discharge cycle property. In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery large-sized at especially the high capacity of 15 or more Ahs, since the width of face of a plate was large, when plate distance was too small, the solution retention aforementioned trouble became more serious, the \*\*\*\*\* condition occurred between plates and the trouble that a charge-and-discharge cycle property was not desirable was remarkable.

[0006] This invention offers the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which solves the above-mentioned problem, was excellent in the charge-and-discharge cycle property, is high capacity and was excellent in dependability.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned trouble, in this invention, it finds out that the tension degree of a group of electrode influences greatly the solution retention between the plates of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, especially the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of high capacity, and the charge-and-discharge cycle property of a cell.

[0008] Namely, the band-like negative-electrode plate with which this invention makes the occlusion and the ingredient to emit of a lithium the charge of a principal member, In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the group of electrode which wound spirally the band-like positive-electrode plate which makes a lithium content oxide the charge of a principal member through the separator, and the cell case where this group of electrode is held It is carrying out to making it the rate of the cross sectional area S1 of said group of electrode and the cross sectional area S2 of said cell case set to  $0.5 < S1/S2 < 0.95$ .

[0009] Thus, by regulating the rate of the cross sectional area of a group of electrode and the cross sectional area of a cell case which consist of a negative-electrode plate, a positive-electrode plate, and a separator to such a predetermined value, the tension degree of a group of electrode can become good, can improve the condition of \*\*\*\*\* between plates, and can aim at improvement in a charge-and-discharge cycle property to solution retention improvement and a pan.

[0010] Furthermore, this invention is carried out to making it the relation between the outer diameter d of a group of electrode and the cross sectional area S1 of a group of electrode in  $S1 < \pi(d/2)^2 \times 0.98$  become.

[0011] Thus, in addition to the aforementioned ratio of S1/S2, improvement of further solution retention can be aimed at by regulating the value of the outer diameter d of a group of electrode, and the cross sectional area S1 of a group of electrode to a suitable value.

[0012] Moreover, a spinel mold lithium manganese multiple oxide or the thing which permuted the multiple oxide by one or more sorts of elements is used as lithium content oxide which is the charge of a principal member of a positive-electrode plate.

[0013] And the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the high capacity which was excellent in the cost side, and supply of a lithium became good and was excellent in the charge-and-discharge cycle property can be obtained by using such a multiple oxide as an active material. Moreover, a carbon material is used for the lithium which is the charge of a principal member of a negative-electrode plate as occlusion and an ingredient to emit.

[0014] And since occlusion of the lithium supplied from a positive-electrode plate by using a carbon material can be carried out effectively and it can emit to a positive-electrode plate, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery excellent in the charge-and-discharge cycle property can be obtained.

[0015] Furthermore, it can use as a power source of the device for which capacity needs high capacity, such as an electric vehicle, by carrying out about the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of 15 or more Ahs.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of concrete operation of this invention is explained. In addition, these are one example and it is not necessary to limit them to these.

[0017] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery in this invention holds the group of electrode which wound spirally a band-like negative-electrode plate and a band-like positive-electrode plate through the separator in a cylindrical cell case, and is created, and the rate of the cross sectional area S1 of a group of electrode and the cross sectional area S2 of a cell case is set to  $0.5 < S1/S2 < 0.95$ . Since the amount of active materials with which this is filled up in a cell as S1/S2 are less than 0.5 decreases, it is because cannot make the cell of high capacity, the distance between the plates of the positive-electrode plate 5 and the negative-electrode plate 6 becomes small on the other hand when S1/S2 exceed 0.95, solution retention is bad and the condition of \*\*\*\*\* becomes less suitable. Therefore, in order to improve solution retention, to improve the condition of \*\*\*\*\* and to aim at improvement in a charge-and-discharge cycle property, it is desirable for the rate of the cross sectional area S1 of a group of electrode and the cross sectional area S2 of a cell case to be  $0.5 < S1/S2 < 0.95$ .

[0018] in addition, the cross sectional area S1 of a group of electrode -- the cross sectional area of a positive-



electrode plate, i.e., the thickness of a positive-electrode substrate, and a positive electrode -- the product of the sum total of the thickness of a mixture, and an overall length and the cross sectional area of a negative-electrode plate, i.e., the thickness of the negative-electrode substrate 10, and a negative electrode -- it is the sum total of the product of the sum total of the thickness of a mixture 11, and an overall length and the cross sectional area of a separator 7, i.e., thickness and a product.

[0019] Moreover, in addition to said ratio of S1/S2, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in this invention is carried out to making it the relation between the outer diameter  $d$  of a group of electrode and the cross sectional area  $S1$  of a group of electrode in  $S1 < \pi(d/2)^2 \times 0.98$  become. Even if S1/S2 have taken the suitable value, when this has the too small outer diameter  $d$  of a group of electrode, the space in the interior of a group of electrode is almost lost, solution retention gets worse, and it is because the condition of \*\*\*\*\* becomes less suitable as a result.

[0020] The positive-electrode plate and negative-electrode plate which are used for this invention plaster with the binder layer containing an electric conduction agent, a binder, etc. the positive active material which can insert and emit a lithium electrochemically and reversibly, and a negative-electrode ingredient on the surface of a charge collector, and are created.

[0021] A lithium content oxide can be used for the positive active material used for this invention. For example,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $M=\text{Ti, V, Mn, Fe}$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $M=\text{Na}$ ) Mg, Sc, Y, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, aluminum, Pb, and Sb -- (-- here --  $x=$  -- 0-1.2,  $y=$  0 to 0.9,  $z=$  0.9 to 0.98, and  $z=$  2.0 - 2.3) are raised. Here, the  $x$  above-mentioned values are values before charge-and-discharge initiation, and are fluctuated by charge and discharge. However, it is also possible to use other positive active material, such as the conjugated-system polymer and Chevrel phase compound using a transition-metals chalcogen ghost, a banazin san ghost and its lithium compound, a niobic acid ghost and its lithium compound, and the organic conductivity matter, and activated carbon. Moreover, it is also possible to use together the positive active material with which plurality differed.

[0022] The most desirable positive active material used for this invention permutes the spinel mold lithium manganese multiple oxide of said  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  grade, or its multiple oxide by one or more sorts of elements.

[0023] the positive electrode in this invention -- a mixture -- in the constituted cell, if an inner electric conduction agent is an electronic conduction nature ingredient which does not cause a chemical change, it is good anything. For example, organic conductivity ingredients, such as conductive metallic oxide, such as conductive whiskers, such as metal powder, such as conductive fiber, such as carbon black, such as graphite, such as natural graphites (scale-like graphite etc.) and an artificial graphite, acetylene black, KETCHIEN black, channel black, furnace black, lamp black, and thermal black, a carbon fiber, and a metal fiber, fluoride carbon, copper, nickel, aluminum, and silver, a zinc oxide, and potassium titanate, and titanium oxide, or a polyphenylene derivative, etc. can be included as independent or such mixture. In these electric conduction agents, an artificial graphite, acetylene black, and especially nickel powder are desirable.

[0024] As a binder in this invention, for example Polyethylene, polypropylene, Polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), A tetrafluoroethylene-hexafluoro ethylene copolymer, a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), A tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), A vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer, a vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer, An ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE resin), polychlorotrifluoroethylene resin (PCTFE), A vinylidene fluoride-pentafluoropropylene copolymer, a propylene-tetrafluoroethylene copolymer, An ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer (ECTFE), a vinylidene fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer, and a vinylidene fluoride-perfluoromethylvinylether-tetrafluoroethylene copolymer can be used. Especially, this most desirable is polyvinylidene fluoride (PVDF) and polytetrafluoroethylene (PTFE).

[0025] If it is the electronic conductor which does not cause a chemical change in the constituted cell as a charge collector of a positive electrode, it is good anything. For example, stainless steel, nickel, aluminum, titanium,

carbon, etc. can be used as an ingredient. Especially, aluminum or an aluminium alloy is desirable. In addition, what oxidized the front face of these ingredients may be used. As a configuration, the Plastic solid of a film besides the foil, a sheet, the thing netted and punched, a lath object, a porous body, foam, a fiber group, and a nonwoven fabric object etc. is used.

[0026] As a negative-electrode ingredient used by this invention, occlusion and the compound which can be emitted can be used for lithium ions, such as a lithium, a lithium alloy, a carbon material, an inorganic oxide, a sulfide, a nitride, silicide, and an organic high molecular compound. These may be independent, or it may combine and they may use.

[0027] Moreover, in this invention, it is a carbon material as most desirable negative-electrode ingredient. There are that in which the carbon which calcinated the graphitizing carbon obtained from a natural graphite, an artificial graphite, petroleum, a coal pitch, or corks as a carbon material in the 650-1000-degree C temperature requirement, petroleum, a coal pitch, or corks carried out non-deliquest processing, nongraphitizing carbon which calcinated resin etc. in the 600-1300-degree C temperature requirement, these may be independent, or it may combine and they may use. Graphite ingredients, such as a natural graphite and an artificial graphite, are desirable especially. Moreover, from the crystal structure, spacing ( $d(002)$ ) of a carbon hexagon-head flat surface has [ the magnitude ( $L_c$ ) of the microcrystal of the direction of a c-axis ] a graphite 100A or more desirable at 3.35-3.40A. In addition, different-species compounds, such as O, B, P, N, S, SiC, and B<sub>4</sub>C, may also be included in a carbon material besides carbon.

[0028] the negative electrode used by this invention -- a mixture -- an inner electric conduction agent -- a positive electrode -- a mixture -- like an inner electric conduction agent, if it is the electronic conduction nature ingredient which does not cause a chemical change in the constituted cell, it is good anything. Moreover, since it has conductivity in itself when using a carbon material as a charge of a principal member, it is not necessary to contain an electric conduction agent.

[0029] As a binder for negative electrodes, although you may be any of thermoplastics and thermosetting resin For example, polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene (PTFE), Polyvinylidene fluoride (PVDF), styrene butadiene rubber, a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), A tetrafluoroethylene-perfluoro ARUKI vinyl ether copolymer (PFA), A vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer, a vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer, An ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE resin), polychlorotrifluoroethylene resin (PCTFE), A vinylidene fluoride-pentafluoropropylene copolymer, a propylene-tetrafluoroethylene copolymer, An ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer (ECTFE), a vinylidene fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer, and a vinylidene fluoride-perfluoromethylvinylether-tetrafluoroethylene copolymer can be used. They are styrene butadiene rubber and polyvinylidene fluoride more preferably. Styrene butadiene rubber is the most desirable especially.

[0030] If it is the electronic conductor which does not cause a chemical change in the constituted cell as a charge collector of a negative electrode, it is good anything. For example, a thing, an aluminum-Cd alloy, etc. which were made to process carbon, nickel, titanium, or silver are used for the front face of copper or stainless steel else [ , such as stainless steel, nickel copper, titanium, aluminum, and carbon, ] as an ingredient. Especially, copper or a copper alloy is desirable. What oxidized the front face of these ingredients may be used. As a configuration, a film besides the foil, a sheet, the thing netted and punched, a lath object, a porous body, foam, the Plastic solid of a fiber group, etc. are used.

[0031] further -- an electrode -- a filler besides an electric conduction agent or a binder, a dispersant, an ion electric conduction agent, a pressure enhancement agent, and other various additives may be used for a mixture.

[0032] The nonaqueous electrolyte in this invention consists of a solvent and lithium salt which dissolves in the solvent. As a non-aqueous solvent, for example Ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), Annular carbonate, such as butylene carbonate (BC) and vinylene carbonate (VC) Dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), Chain-like carbonate, such as ethyl methyl carbonate (EMC) and dipropyl carbonate (DPC) Aliphatic series carboxylate, such as methyl formate, methyl acetate, methyl propionate, and ethyl propionate

gamma-lactone, such as gamma-butyrolactone, 1, 2-dimethoxyethane (DME), Chain-like ether, such as 1, 2-diethoxy ethane (DEE), and ethoxy methoxyethane (EME), Cyclic ether, such as a tetrahydrofuran and 2-methyl tetrahydrofuran Dimethyl sulfo SHIKIDO, 1, 3-dioxolane, a formamide, an acetamide, Dimethylformamide, dioxolane, an acetonitrile, propyl nitril, Nitromethane, ethyl mono-glyme, trialkyl phosphate, trimethoxy methane, A dioxolane derivative, a sulfolane, a methyl sulfolane, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, 3-methyl-2-oxazolidinone, a propylene carbonate derivative, Aprotic organic solvents, such as a tetrahydrofuran derivative, ethyl ether, 1, 3-propane ape ton, an anisole, dimethyl sulfoxide, and N-methyl pyrrolidone, can be mentioned, and these kinds or two sorts or more are mixed and used. Mixed stock with the mixed stock of annular carbonate and chain-like carbonate or annular carbonate and chain-like carbonate, and aliphatic series carboxylate is desirable especially. [0033] As lithium salt which dissolves in these solvents For example,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiCF}_3$  and  $\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$  and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ , a low-grade aliphatic-carboxylic-acid lithium, Although it can be used combining two or more sorts, it is more desirable independent to the electrolytic solution which can mention  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ , a chloro borane lithium, 4 phenyl lithium borate, etc., and uses these, or to include especially  $\text{LiPF}_6$ .

[0034] Especially the desirable nonaqueous electrolyte in this invention is the electrolytic solution which contains  $\text{LiPF}_6$  as a supporting electrolyte, including ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate at least. although especially the amount that adds these electrolytes in a cell is not limited -- positive active material, the amount of a negative-electrode ingredient, and the size of a cell -- \*\*\*\* for initial complements -- things are made. Although especially the amount of dissolutions to the non-aqueous solvent of a supporting electrolyte is not limited, its 0.2 - 2 mol/l is desirable. It is more desirable to consider as 0.5 - 1.5 mol/l especially.

[0035] As a separator, it has big ion transmittance, and has a predetermined mechanical strength, and an insulating fine porosity thin film is used. Moreover, it is desirable to have the function to blockade a hole above 80 degrees C and to raise resistance. Independent, or the sheets and nonwoven fabrics which were built with a combined olefin system polymer or a glass fiber, such as polypropylene and polyethylene, are used from organic solvent-proof nature and hydrophobicity. As for the aperture of a separator, it is desirable that it is the range which the active material from which it was desorbed from the electrode sheet, a binder, and an electric conduction agent do not penetrate, for example, what is 0.01-1 micrometer is desirable. Generally as for the thickness of a separator, 10-300 micrometers is used. Moreover, although a void content is determined according to the permeability, the material, and film pressure of an electron or ion, it is desirable that it is generally 30 - 80%.

[0036] As a cell case, the quality of the material is an alloy containing aluminum, steel, or aluminum etc., and a thing cylindrical in a configuration can be used.

[0037] Moreover, although the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention can also be used for a Personal Digital Assistant, pocket electronic equipment, etc., the most desirable application has the home small stationary-energy-storage equipment with which the mass cell is called for, a motor bicycle, an electric vehicle, a hybrid electric vehicle, etc.

[0038]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained with reference to drawing 1 thru/or drawing 4.

[0039] First, with reference to drawing 1 and drawing 2, the configuration of the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery by the example of this invention is explained. In addition, drawing of longitudinal section of the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery according [ drawing 1 ] to the example of this invention and drawing 2 show the important section cross-sectional view of the group of electrode in this nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0040] As shown in drawing 1 and drawing 2, after containing the group of electrode 2 which constitutes a cell component and pouring the electrolytic solution into this group of electrode 2, the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery is formed in the cell case 1 by obturating the open end of said cell case 1 in total in the periphery section of the obturation plate 4 through the insulating packing 3.

[0041] The group of electrode 2 contained in the cell case 1 carries out a laminating to this order, and the band-like

positive-electrode plate 5, the band-like separator 7, the band-like negative-electrode plate 6, and the band-like separator 7 are wound spirally, and it forms them. In addition, negative-electrode lead 6a made from the nickel for collecting this negative-electrode plate 6 is drawn from some negative-electrode plates 6 located in the outermost periphery of this group of electrode 2, it is welded to the pars basilaris ossis occipitalis of said cell case 1, and the electric flow is achieved. Moreover, positive-electrode lead 5a made from the aluminum for collecting the positive-electrode plate 5 similarly is drawn also from said a part of group of electrode 2, it is welded to a part of inside of the obturation plate 4, and the electric flow is achieved.

[0042] Although it constitutes from this example so that the cell case 1 may become equipotential with the negative-electrode plate 6, you may make it the configuration which makes equipotential the positive-electrode plate 5 and the obturation plate 4 for the cell case 1 with the negative-electrode plate 6 on the contrary, respectively, and takes a terminal.

[0043] Next, with reference to drawing 3 and drawing 4, the aforementioned positive-electrode plate 5 and the aforementioned negative-electrode plate 6 are explained. In addition, drawing 3 shows the sectional view of a positive-electrode plate, and drawing 4 shows the sectional view of a negative-electrode plate.

[0044] both sides of the positive-electrode substrate 8 with which said positive-electrode plate 5 consists of band-like aluminium foil -- a positive electrode -- a mixture 9 is applied, and it presses and forms, after drying.

[0045] both sides of the negative-electrode substrate 10 with which said negative-electrode plate 6 consists of band-like copper foil similarly -- a negative electrode -- a mixture 11 is applied, and it presses, after drying.

[0046] and the cross sectional area of the positive-electrode plate 5, i.e., the thickness of the positive-electrode substrate 8, and a positive electrode -- with the product of the sum total of the thickness of a mixture 9, and an overall length the cross sectional area of the negative-electrode plate 6, i.e., the thickness of the negative-electrode substrate 10, and a negative electrode -- with the product of the sum total of the thickness of a mixture 11, and an overall length When the sum total of the cross sectional area of a separator 7, i.e., thickness and a product, is set to S1 and the cross sectional area of the cell case 1 is set to S2, a group of electrode 2 is wound so that the rate of S1 and S2 may be set to  $0.5 < S1/S2 < 0.95$ , and is contained in the cell case 1.

[0047] (Example 1) About the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of a configuration of having explained above, the trial cell was produced on condition that the following, and the cell engine performance was examined.

[0048] first, LiMn 2O4 which is an active material -- as an electric conduction agent -- carbon black -- using -- as a binder -- aquosity DISUPASHON of polytetrafluoroethylene -- using -- these -- a weight ratio -- 100:3:10 -- comparatively -- coming out -- mixing -- a positive electrode -- it considered as the mixture 9. and this positive electrode -- a mixture 9 so that the thickness of a binder layer may be set to 0.045mm, 0.07mm, 0.085mm, and 0.10mm on one side, respectively Both sides of thickness 0.03, mm, and the positive-electrode substrate 8 that consists of band-like aluminium foil with a width of face of 205mm are plastered, and were dried, and thickness produced the positive-electrode plate 5 whose die length is four kinds which are 3800mm by 0.12mm, 0.17mm, 0.20mm, and 0.23mm, respectively (refer to Table 1).

[0049] next, a carbon material -- the charge of a principal member -- carrying out -- this and an acrylic binder -- a weight ratio -- 100:5 -- comparatively -- coming out -- mixing -- a negative electrode -- it considered as the mixture 11. and this negative electrode -- using a mixture 11, so that it may be set to 0.03mm in thickness, 0.04mm, 0.065mm, 0.08mm, 0.09mm, and 0.095mm Both sides of 0.02mm in thickness and the negative-electrode substrate 10 which consists of width-of-face 210mm band-like copper foil are plastered, and were dried, and thickness produced the negative-electrode plate 6 whose die length is six kinds which are 3900mm by 0.08mm, 0.10mm, 0.15mm, 0.18mm, 0.20mm, and 0.21mm (refer to Table 1).

[0050] Thus, it used combining four kinds of positive-electrode plates 5 and six kinds of negative-electrode plates 6 which were produced, and the laminating was carried out through the separator 7 which consists of a fine porosity film with 38 micrometers [ in thickness ], and a die length of 4100mm made from polypropylene, as shown in drawing 2, it wound spirally and the group of electrode 2 was produced. In addition, by combining the positive-electrode plate 5 and the negative-electrode plate 6 with which thickness differs, the group of electrode 2

considered as six kinds, and produced six kinds of cell A-F as shows this in Table 1, respectively.

[0051] That is, six kinds of groups of electrode 2 produced in this way were contained in the cell case 1, positive-electrode lead 5a attached in the positive-electrode plate 5 was welded to the obturation plate 4, and negative-electrode lead 6a attached in the negative-electrode plate 6 was welded to the base of the cell case 1 (refer to drawing 1). In addition, the nickel-plating steel can with the diameter of 50mm, a die length [ of 250mm ], and a thickness of 0.3mm was used for the cell case 1. Next, what dissolved the 6 phosphorus-fluoride acid lithium in the solvent which mixed ethylene carbonate and diethyl carbonate by the mole ratio 1:1 by the concentration of one mol/l. as a solute was poured in as the electrolytic solution into this cell case 1, the cylindrical rechargeable lithium-ion battery with an outer diameter [ of 50mm ] and a die length of 250mm was produced, and it considered as cell A-F.

[0052]

[Table 1]

		電池A	電池B	電池C	電池D	電池E	電池F
電池ケース	内径(mm)	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4
	S2:横断面積(mm <sup>2</sup> )	1915.7	1915.7	1915.7	1915.7	1915.7	1915.7
極板群	外径(mm)	47.5	47.5	47.5	47.5	48.6	48.6
	S1:横断面積(mm <sup>2</sup> )	923.8	1001.8	1386.8	1617.8	1809.8	1848.8
正極板	全長(mm)	3800	3800	3800	3800	3800	3800
	幅(mm)	205	205	205	205	205	205
	厚み(mm)	0.12	0.12	0.17	0.20	0.23	0.23
負極板	全長(mm)	3900	3900	3900	3900	3900	3900
	幅(mm)	210	210	210	210	210	210
	厚み(mm)	0.08	0.10	0.15	0.18	0.20	0.21
セパレータ	全長(mm)	4100	4100	4100	4100	4100	4100
	幅(mm)	210	210	210	210	210	210
	厚み(mm)	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038
S1 / S2		0.482	0.523	0.724	0.845	0.945	0.965

[0053] Next, the charge-and-discharge cycle trial by constant-current discharge was performed about these cell A-F. In addition, the test condition was made into 200mA of charge and discharge currents, last termination electrical-potential-difference 4.2V, discharge-final-voltage 3.0V, and the environmental temperature of 20 degrees C. And the discharge capacity (Ah) of 1 cycle eye by charge-and-discharge cycle trial and 50 cycle eye and a discharge capacity maintenance factor (ratio 1 cycle eye) are as being shown in Table 2.

[0054]

[Table 2]

電池	放電容量 (A h)		容量維持率 (%)
	1 サイクル	50サイクル	
A	22.5	13.5	0.60
B	22.8	20.5	0.90
C	23.9	22.1	0.92
D	24.8	23.9	0.96
E	25.2	24.8	0.98
F	25.1	14.5	0.58

[0055] Since the distance between plates becomes [ the ratio of the cross sectional area S1 of a group of electrode 2 and the cross sectional area S2 of a cell case which are the sum total of the cross section of the negative-electrode

plate 6, the positive-electrode plate 5 and a separator 7 ] large by less than 0.5 cell A and migration of a lithium ion is no longer smoothly performed so that this test result may show, a discharge capacity maintenance factor, i.e., a cycle property, is bad. The tooth space where the electrolytic solution is held on the other hand by the cell F by which the ratio of S1/S2 exceeds 0.95 although there are many fills of an active material is scarce, and a cycle property is very bad. After a trial, when the cell was disassembled and investigated, there was a part which has not carried out \*\*\*\*\*.

[0056] On the other hand, by the cells B, C, D, and E by which the ratio of S1/S2 goes into the range of 0.5-0.95, all, there is little change of the discharge capacity of 1 cycle eye and 50 cycle eye, and the charge-and-discharge cycle property is also good.

[0057] (Example 2) It examined by the same approach as an example 1 using the positive-electrode plate and negative-electrode plate of the same thickness as cell B-E by producing cells B1-B3, C1-C3, D1-D3, and E1-E3 except having changed the outer diameter of a group of electrode. The result is shown in Table 3.

[0058]

[Table 3]

電池ケース	電池 B 1 電池 B 2 電池 B 3 電池 C 1 電池 C 2 電池 C 3 電池 D 1 電池 D 2 電池 D 3 電池 E 1 電池 E 2 電池 E 3															
	D:内径(mm)	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4	49.4
極板群	S2:横断面積(mm <sup>2</sup> )	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68	1915.68
	d:外径(mm)	36.0	40.0	44.0	39.5	42.5	45.6	44.8	46.0	47.4	48.5	48.7	48.9	48.9	48.9	48.9
正極板	S1:横断面積(mm <sup>2</sup> )	1001.8	1001.8	1001.8	1386.8	1386.8	1386.8	1617.8	1617.8	1617.8	1809.8	1809.8	1809.8	1809.8	1809.8	1809.8
	全長(mm)	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800
負極板	幅(mm)	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205
	厚み(mm)	0.12	0.12	0.12	0.17	0.17	0.17	0.20	0.20	0.20	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
セパレーター	全長(mm)	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900	3900
	幅(mm)	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
S1/S2	厚み(mm)	0.10	0.10	0.10	0.15	0.15	0.15	0.18	0.18	0.18	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	全長(mm)	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100
d/D	幅(mm)	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
	厚み(mm)	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038
$\pi \times (d/2)^2 \times 0.98$		0.523	0.523	0.523	0.724	0.724	0.724	0.845	0.845	0.845	0.885	0.885	0.885	0.885	0.885	0.885
		0.729	0.810	0.891	0.800	0.860	0.923	0.907	0.931	0.960	0.982	0.986	0.990	0.990	0.990	0.990
容量維持率 (%)		997.0	1230.9	1489.4	1200.3	1389.5	1599.7	1544.0	1627.8	1728.4	1809.5	1824.5	1839.6	1839.6	1839.6	1839.6
		0.78	0.92	0.94	0.68	0.91	0.94	0.65	0.91	0.95	0.85	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96

[0059] The tooth space where the electrolytic solution inside a group of electrode is held by the cells B1, C1, D1, and E1 whose cross sectional areas  $S_1$  of a group of electrode 2 and outer diameters  $d$  of a group of electrode which are the sum total of the cross section of the negative-electrode plate 6, the positive-electrode plate 5, and a separator 7 are  $S_1 > \pi(d/2)^2 \times 0.98$  is scarce, and a cycle property is very bad so that this test result may show. After a trial, when the cell was disassembled and investigated, there was a part which has not carried out \*\*\*\*\* like A of an example 1.

[0060] On the other hand, by the cell included in the range of  $S_1 < \pi(d/2)^2 \times 0.98$ , all, a discharge capacity maintenance factor is high and the charge-and-discharge cycle property is also good.

[0061]  
[Effect of the Invention] The cross sectional area of the group of electrode which the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention is carried out with a gestalt which was explained above, and is formed with a negative-electrode plate, a positive-electrode plate, and a separator, By regulating a rate with the cross sectional area of the cell case where this group of electrode is held, to a predetermined value, the tension degree of a group of electrode is made good, the distance between plates can be maintained effectively, the condition of \*\*\*\*\* between plates can be made good, and solution retention improvement and improvement in a charge-and-discharge cycle property can be aimed at.

---

[Translation done.]



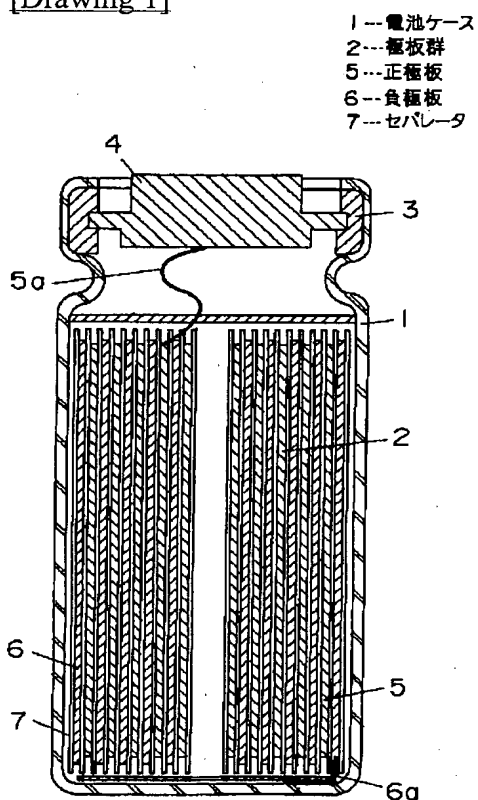
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

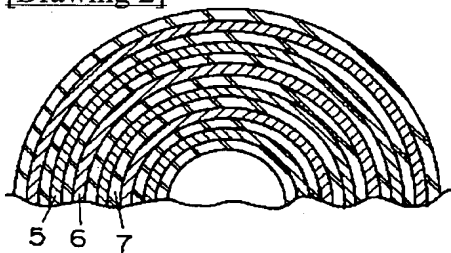
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

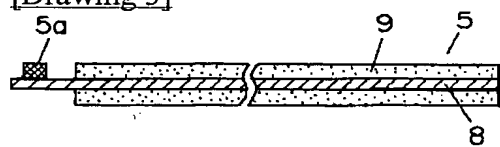
[Drawing 1]



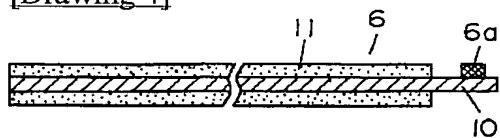
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]